

PEMANFAATAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES DEASETILASI DALAM RANGKA PRODUKSI KITOSAN BERBASIS LIMBAH UDANG

Apian Dono dan Zainal Arifin*

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Samarinda

Jl. Dr. Ciptomangunkusumo, Kampus Gunung Lipan, Samarinda Kaltim 75131

*Email: iffien_solo@yahoo.com

Abstrak

Produksi kitosan dengan metode kimiawi telah berhasil dilakukan. Kitosan dihasilkan melalui proses deasetilasi kitin menggunakan alkali kuat pada konsentrasi tinggi, suhu tinggi, dan waktu yang lama. Inovasi teknologi diperlukan untuk membuat proses deasetilasi berjalan lebih efisien dengan hasil yang optimal. Ultrasonikasi-kimia adalah inovasi teknologi yang digunakan pada penelitian ini dalam rangka produksi kitosan berbasis limbah udang dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik. Sejumlah kitin (2 g) ditambahkan larutan NaOH 70% dengan rasio tertentu dalam erlenmeyer yang terpasang pada ultrasonic bath bersuhu 70°C. Ultrasonik dijalankan dengan berbagai variasi waktu (10-30 menit). Kitosan yang dihasilkan dicuci hingga netral dan dikeringkan kemudian dianalisis derajat deasetilasinya dengan metode titrimetri. Derajat deasetilasi tertinggi yaitu 47.92% diperoleh pada waktu reaksi, suhu, dan konsentrasi NaOH masing-masing yaitu; 30 menit, 70°C, dan 70%. Kitosan tersebut larut sempurna dalam asam asetat 1%.

Kata Kunci: derajat deasetilasi, kitin, kitosan, ultrasonik

1. PENDAHULUAN

Industri pengolahan udang beku menghasilkan limbah berupa kaki, ekor, kulit badan, dan kepala udang. Bagian dari udang yang menjadi limbah berkisar antara 30-75% (Swastawati dkk, 2008). Perkembangan iptek menghasilkan metode pengolahan limbah udang menjadi kitosan yang memiliki harga jual hingga 7.500.000 per kg (Prasetyaningrum dkk, 2007). Kitosan diproduksi melalui urutan proses yaitu ekstraksi kitin dilanjutkan deasetilasi. Kitosan dapat diaplikasikan pada bidang farmasi, pangan, dan industri lainnya berdasarkan nilai derajat deasetilasinya (Suptijah, 2004).

Penelitian pengolahan limbah udang menjadi kitosan telah banyak dilakukan. Produksi secara kimiawi telah dilakukan oleh: Swastawati, dkk (2008), Yuliusman dan Ameria (2009), Puspawati dan Simpen (2010). Kitosan dihasilkan dari transformasi kitin yang diekstraksi dari limbah udang melalui proses deasetilasi menggunakan alkali kuat pada konsentrasi tinggi, suhu tinggi, dan waktu yang cukup lama (Arifin dkk, 2011). Kemajuan iptek mendorong terciptanya inovasi di bidang teknologi proses. Ultrasonikasi-kimia adalah inovasi teknologi yang digunakan pada penelitian ini dalam rangka produksi kitosan berbasis limbah udang dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik. Kelebihan teknik ultrasonikasi antara lain: proses cepat dan mudah, tidak membutuhkan banyak penambahan bahan kimia, tidak mengakibatkan perubahan yang signifikan pada struktur kimia partikel dan senyawa bahan baku yang digunakan (Dolatowski dkk, 2007).

Teknik ultrasonikasi telah digunakan pada ekstraksi kitin *Pandalus borealis* (Kjartansson dkk, 2006), dan ekstraksi protein biji sorgum (Zhao dkk, 2008). Sintesis biodiesel dengan bantuan ultrasonik telah dilakukan pada bahan baku minyak jelantah (Babajide dkk, 2009) dan CPO (Thaiyasiut dan Pianthong, 2011). Gelombang ultrasonik juga berhasil diaplikasikan pada proses emulsifikasi bahan pangan dan pengolahan air limbah (Sargolzaei dkk, 2011; Mahamuni dan Adewuyi, 2010). Berdasarkan keberhasilan tersebut, diprediksi gelombang ultrasonik dapat diterapkan untuk proses deasetilasi kitin dari limbah udang dalam rangka produksi kitosan sehingga prosesnya lebih efisien.

2. METODOLOGI

a. Bahan dan Alat

Limbah udang (ekor, kulit dan kepala) diperoleh dari PT Syam Surya Mandiri (SSM) yang terletak di Kecamatan Anggana, Kabupaten Kutai Kartanegara dalam kondisi kering. Limbah udang terdiri dari campuran jenis udang windu (*Penaeus monodon*) dan werus (*Metapenaeus monoceros*) dengan komposisi yang tidak diketahui dan ukuran yang tidak seragam. Bahan kimia NaOH dan HCl dengan spesifikasi *analytical grade* diperoleh dari E-Merck, Jerman.

Peralatan penelitian yang digunakan adalah: *disk mill*, ayakan (US Sieve) No. 4-50, timbangan analitik (Pioneer Ohaus PA214), oven (Mettler), *ultrasonic bath* (Branson 1510), serangkaian alat titrasi.

b. Metode

Kitosan diperoleh melalui 2 tahap proses, yaitu: ekstraksi kitin dan deasetilasi kitin. Kitin dapat diisolasi dari limbah udang melalui proses demineralisasi kemudian dilanjutkan deproteinasi. Untuk penelitian ini, kitin diperoleh dengan metode konvensional (tanpa penggunaan ultrasonik) berdasarkan metode yang digunakan Arifin, dkk (2011). Sejumlah kitin (2 g) ditambahkan larutan NaOH 70% dengan rasio 1:20 dalam erlenmeyer yang terpasang pada *ultrasonic bath* bersuhu 70°C (Gambar 1). Ultrasonik dijalankan dengan berbagai variasi waktu (10-30 menit). Kitosan yang dihasilkan dicuci hingga netral dan dikeringkan kemudian dianalisis derajat deasetilasinya dengan metode titrimetri.



Gambar 1. *Ultrasonic bath* untuk proses deasetilasi

c. Analisis hasil

Nilai derajat deasetilasi dianalisis menggunakan metode titrasi asam-basa (Domard dan Rinaudo, 1983). Kitosan (0.3-0.5 g) dilarutkan dalam 30 mL HCl 0.1 M sambil diaduk menggunakan *stirrer* hingga larut sempurna kemudian ditambahkan 2 tetes indikator metil oranye. Sampel dititrasi menggunakan larutan NaOH 0.1 M hingga terjadi perubahan warna. Perhitungan derajat deasetilasinya adalah:

$$\text{DDA (\%)} = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2)}{M \times 0.0994} \times 0.016 \quad (1)$$

Di mana:

C_1 : konsentrasi larutan standard HCl

C_2 : konsentrasi larutan standard NaOH

V_1 : volum larutan HCl yang digunakan untuk melarutkan kitosan

V_2 : volum larutan NaOH yang dibutuhkan untuk titrasi

M : massa kitosan

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Ekstraksi kitin

Ekstraksi kitin dilakukan melalui 2 tahap, yaitu: penghilangan mineral (demineralisasi) dan protein (deproteinasi). Kitin adalah produk intermediat pada produksi kitosan (Gambar 2). Rendemen kitin pada penelitian ini sebesar 23.30%. Besar kecilnya rendemen kitin tergantung kandungan awalnya disamping kondisi dan efektivitas proses demineralisasi dan deproteinasi yang dijalankan sebelumnya. Beberapa penelitian memperlihatkan rendemen kitin yang bervariasi. Secara teoritis, kandungan kitin pada berbagai jenis udang adalah 12-37% (No dkk, 1989). Johnson dan Peniston (1982) menyebutkan limbah kulit udang mengandung kitin 20-30%. Hasil yang berbeda juga diperoleh Murtihapsari, dkk (2008) dan Ramadhan, dkk (2010) masing-masing 6.67% dan 18.04%. Rerata limbah udang yang digunakan sebanyak 10 g menghasilkan 2.3304 g kitin. Rincian berat tiap proses dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Rincian berat tiap proses ekstraksi kitin

Bahan	Proses	Berat (g)	Rendemen (%)	Hasil pengamatan
Kulit udang	Penghilangan mineral	4.3840	43.84	Warna merah, berbau menyengat (khas udang)
Kitin	Penghilangan protein	2.3304	23.30	Warna merah kekuningan, tidak berbau udang, tekstur agak lembut



(a)

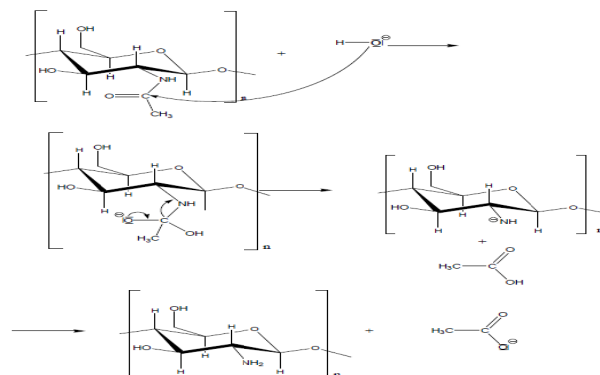


(b)

Gambar 2. Produk per tahapan ekstraksi kitin. (a) hasil demineralisasi; (b) hasil deproteinasi (kitin)

b. Proses deasetilasi dan pengaruh ultrasonik

Setelah diisolasi, kitin diproses lanjut menjadi kitosan dengan proses deasetilasi. Proses deasetilasi (penghilangan gugus asetil) kitin berlangsung dalam kondisi basa karena gugus N-asetil tidak dapat dihilangkan dengan reagensia asam tanpa hidrolisis polisakaridanya. Mula-mula terjadi reaksi adisi, dimana gugus OH^- masuk ke dalam gugus NHCOCH_3 kemudian terjadi eliminasi gugus CH_3COO^- sehingga dihasilkan suatu amida yaitu kitosan (Gambar 3). Konsentrasi NaOH yang semakin tinggi, menyumbangkan gugus OH^- yang semakin banyak, sehingga gugus CH_3COO^- yang tereliminasi juga semakin banyak dan menghasilkan gugus amida yang semakin banyak.



Gambar 3. Mekanisme reaksi deasetilasi kitin menggunakan larutan NaOH

Transformasi kitin menjadi kitosan juga berakibat berkurangnya massa. Pengurangan massa dari percobaan berkisar antara 7-26% (Tabel 2). Pengurangan massa ini terjadi karena adanya transformasi dari gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen menjadi gugus amina (terjadi penghilangan gugus asetil) dimana berat molekul gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen lebih besar daripada gugus amina. Semakin besar pengurangan massa yang terjadi, menunjukkan derajat deasetilasi juga semakin tinggi (banyak gugus asetil yang tergantikan).

Tabel 2. Pengurangan massa transformasi kitin menjadi kitosan (konsentrasi NaOH 70%; suhu 70°C)

No.	Waktu (menit)	Massa awal (g)	Massa akhir (g)	Yield
1	10	2.0754	1.9255	0.9278
2	15	2.0784	1.8168	0.8741
3	20	2.0795	1.7809	0.8564
4	25	2.0731	1.5961	0.7699
5	30	2.0722	1.5298	0.7382

Kitosan telah dihasilkan dari transformasi kitin yang diekstraksi dari limbah udang Delta Mahakam melalui proses deasetilasi menggunakan alkali kuat pada konsentrasi tinggi, suhu tinggi, dan waktu yang cukup lama (Arifin dkk, 2011). Kitosan yang dihasilkan memiliki spesifikasi kadar air, kadar abu, derajat deasetilasi, dan viskositas masing-masing 6.99%; 0.01%; 80.59%; dan 3.6 cP. Pada penelitian ini, deasetilasi dilakukan dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik. Teknik ultrasonikasi mulai banyak digunakan di bidang sintesis karena teknik ini menjadikan proses sintesis lebih cepat. Aplikasi ultrasonik dalam cairan menciptakan kavitasi dan *hot spot*, sehingga hal itu dapat meningkatkan semua tingkat reaksi kimia (Suslick dkk, 1999). Penerapan gelombang ultrasonik dihipotesiskan dapat meningkatkan laju reaksi kimia deasetilasi, sehingga prosesnya lebih efisien. Penggunaan gelombang ultrasonik 42 kHz metode tak langsung (*indirect method*) untuk berbagai waktu reaksi deasetilasi terlihat pada Tabel 3 berikut:

Tabel 3. Hasil deasetilasi dengan teknik ultrasonikasi

No.	Konsentrasi NaOH (%)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Derajat Deasetilasi (%)	Keterangan
1	65	70	20	-	TL
2	65	70	30	24.58	LS
3	70	70	10	-	TL
4	70	70	15	27.68	LS
5	70	70	20	30.32	LS
6	70	70	25	38.89	L
7	70	70	30	47.92	L

Keterangan:

L : Larut

LS : Larut sebagian

TL : Tidak larut

Semakin lama waktu proses maka reaksi akan berlangsung semakin lama sehingga molekul NaOH yang teradisi ke molekul kitin semakin banyak dan menyebabkan gugus asetil yang terlepas pun semakin banyak. Semakin banyak gugus asetil yang terputus, derajat deasetilasinya juga semakin besar. Derajat deasetilasi berhubungan erat dengan kelarutan kitosan. Deasetilasi akan memotong gugus asetil pada kitin, menghasilkan residu gugus amina. Adanya H pada amina memudahkan interaksi dengan air melalui ikatan hidrogen. Adanya gugus karboksil dalam asam asetat akan memudahkan kelarutan kitin dan kitosan karena adanya interaksi hidrogen antara gugus karboksil dengan gugus amina dari keduanya (Kaban, 2009). Meningkatnya derajat deasetilasi dapat meningkatkan kelarutan kitosan, sehingga mempermudah penggunaan produk kitosan (Qin dkk, 2006). Perbandingan hasil dengan penelitian lain terlihat pada Tabel 4.

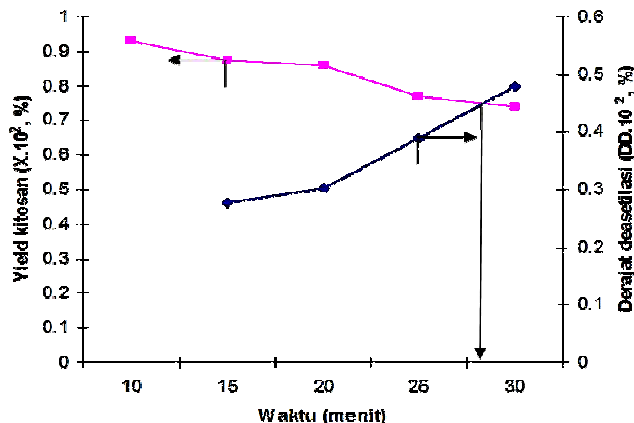
Tabel 4. Perbandingan kondisi proses dan hasil penelitian

Parameter	Rokhati (2006)	Arifin, dkk (2011)	Penelitian ini
Konsentrasi NaOH (%)	50	70	70
Suhu (°C)	100	100	70
Waktu (menit)	60	60	30
Derajat Deasetilasi (%)	71.2*	80.59*	47.92**
Kelarutan dalam asetat 1%	Larut	Larut	Larut

* metode analisis dengan FTIR

** metode analisis dengan asam-basa titrimetri

Hasil penelitian menunjukkan derajat deasetilasi tertinggi 47.92% pada suhu, konsentrasi NaOH, dan waktu reaksi masing-masing adalah 70°C; 70%; dan 30 menit. Nilai derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan rendah, namun larut dalam asetat 1%. Rendahnya nilai derajat deasetilasi dimungkinkan karena penggunaan metode analisis yang kurang tepat. Umumnya derajat deasetilasi dianalisis dengan instrumentasi (FTIR dan NMR). Waktu deasetilasi relatif singkat (30 menit), sehingga dapat dikatakan penggunaan gelombang ultrasonik berpotensi membuat proses deasetilasi lebih efisien.



Gambar 4. Hubungan waktu dengan yield dan derajat deasetilasi

Apabila dihubungkan antara waktu deasetilasi dengan yield dan derajat deasetilasi, akan didapatkan waktu deasetilasi terbaik (Gambar 4). Waktu terbaik antara 25-30 menit dengan yield dan derajat deasetilasi masing-masing 75% dan 45%.

4. KESIMPULAN

Gelombang ultrasonik 42 kHz meningkatkan efisiensi waktu reaksi deasetilasi. Kitosan diperoleh dalam waktu reaksi 30 menit dengan derajat deasetilasi sebesar 47.92%. Kitosan larut dalam asam asetat 1%.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih disampaikan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Dirjen Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan yang telah membiayai penelitian ini sesuai Surat Perjanjian Penugasan Program Kreativitas Mahasiswa Nomor: 176/SP2H/KPM/Dit.Litabmas/II/2012 tanggal 16 Februari 2012.

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, Z., Irawan, D., Rahim, M., 2011, *Produksi Kitosan Berbasis Limbah Udang Delta Mahakam: Tinjauan Proses dan Aplikasi*, Interpena, Yogyakarta.
- Babajide, O., Petrik, L., Amigun, B., Ameer, F., 2009, Low-Cost Feedstock Conversion to Biodiesel via Ultrasound Technology, *Energies*, 3, pp. 1691-1703.
- Dolatowski, Z.J., Stadnik, J., Stasiak, D., 2007, Application of Ultrasound in Food Technology, *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 6(3), pp. 89-99.

- Domard, A. dan Rinaudo, A., 1983, Preparation and Characterization of Fully Deacetylated Chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 5(1), pp. 49-52.
- Kjartansson, G.T., Zivanovic, S., Kristbergsson, K., Weiss, J., 2006, Sonication-Assisted Extraction of Chitin from North Atlantic Shrimps (*Pandalus borealis*), *J.Agric.Food.Chem.*, 54, pp. 5894-5902.
- Mahamuni, N.N. dan Adewuyi, Y.G., 2010, Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis on Cost Estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, pp. 990-1003.
- Prasetyaningrum, A., Rokhati, N., Purwintarsi, S., 2007, Optimasi Derajat Deasetilasi Pada Proses Pembuatan Chitosan dan Pengaruhnya Sebagai Pengawet Pangan, *Riptek*, Vol. 1., No. 1., pp. 39-46.
- Puspawati, N.M. dan Simpen, I.N., 2010, Optimasi Deasetilasi Khitin Dari Kulit Udang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood Menjadi Khitosan Melalui Variasi Konsentrasi NaOH, *Jurnal Kimia* 4 (1), hal. 79-90.
- Qin, C., Li, H., Xiao, Q., Liu, Y., Zhu, J., Du Y., 2006, Water-Solubility of Chitosan and Its Antimicrobial Activity, *Carbohydrate Polimers*, 63, pp. 367-374.
- Rokhati, N., 2006, Pengaruh Derajat Deasetilasi Khitosan dari Kulit Udang Terhadap Aplikasinya Sebagai Pengawet Makanan, *Reaktor*, Vol. 10, No. 2., hal. 54-58.
- Sargolzaei, J., Mosavian, M.T.M., Hassan, A., 2011, Modeling and Simulation of High Power Ultrasonic Process in Preparation of Stable Oil-in-Water Emulsion, *Journal of Software Engineering and Application*, 4, pp. 259-267.
- Suptijah, P., 2004, Tingkat Kualitas Kitosan Hasil Modifikasi Proses Produksi, *Buletin Teknologi Hasil Pertanian IPB*, Volume VIII No. 1.
- Swastawati, F., Wijayanti, I., Susanto, E., 2008, Pemanfaatan Limbah Kulit Udang Menjadi *Edible Coating* Untuk Mengurangi Pencemaran Lingkungan, *Jurnal Teknologi Lingkungan Universitas Trisakti*, 4(4), hal. 101-106.
- Thaiyasiut, I.W.P. dan Pianthong, K., 2011, Ultrasonic Irradiation Assisted Synthesis of Biodiesel from Crude Palm Oil Using Surface Response Methodology, *SWU Engineering Journal*, 6(1), pp. 16-30.
- Yuliusman dan Ameria, 2009, *Optimasi Metode Pengambilan Kembali Logam Nikel Dari Spent Catalyst NiO/Al₂O₃ Menggunakan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Sebagai Adsorben*, Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia-SNTKI 2009, ITB, Bandung.
- Zhao, R., Beam, S.R., Wang, D., 2008, Sorghum Protein Extraction by Sonication and Its Relationship to Ethanol Fermentation, *Cereal Chem.*, 86(6), pp. 837-842.